

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072533  
 (43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.CI. C04B 35/16  
 C09K 11/08

(21)Application number : 10-249761

(71)Applicant : SHINTO PAINT CO LTD  
 TILEMENT CORP

(22)Date of filing : 03.09.1998

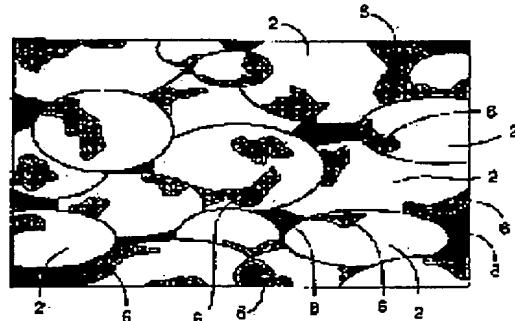
(72)Inventor : HIRANO TOSHICHIKA  
 MIZUNO KENICHI  
 KATSUNO MICHIO  
 SATO MASAYUKI  
 MIZUNO KENTA

## (54) LUMINOUS CERAMIC PRODUCT AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a luminous ceramics product capable of providing high excitation efficiency and excellent afterglow luminance by using a small amount of a luminous pigment, and excellent in weather resistance, durability, and wear resistance.

**SOLUTION:** This luminous ceramic product is produced by firing a molding product obtained by using a luminous glass material obtained by heterogeneously attaching a low melting temperature glass powder having the melting temperature lower than the glass particles 2, and a particle diameter smaller than these of the glass particles 2, and a prescribed luminous pigment on the surface of the transparent glass particles by using an inorganic binder, and allowing the powdery addition part to be partially present on the surface of the glass particles 2. The luminous pigment 8 which is partially present on the surface of the glass particles 2 is fixed by the low melting point glass powder in the fired body, and heterogeneously distributed on the surface and in the inside of the product, and the glass particles 2 are mutually fixed by the low melting point glass powder to provide a united structure.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-72533

(P2000-72533A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 35/16  
C 0 9 K 11/08

識別記号

F I

C 0 4 B 35/16  
C 0 9 K 11/08

テマコード(参考)

Z 4 G 0 3 0  
H 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-249761

(22)出願日 平成10年9月3日(1998.9.3)

(71)出願人 591106602

新東陶料株式会社

岐阜県多治見市市之倉町8丁目226番地

(71)出願人 591250282

株式会社タイルメント

愛知県名古屋市中村区宿跡町1丁目58番地

(72)発明者 平野 利親

岐阜県多治見市市之倉町8丁目226番地

新東陶料株式会社内

(74)代理人 100078190

弁理士 中島 三千雄 (外2名)

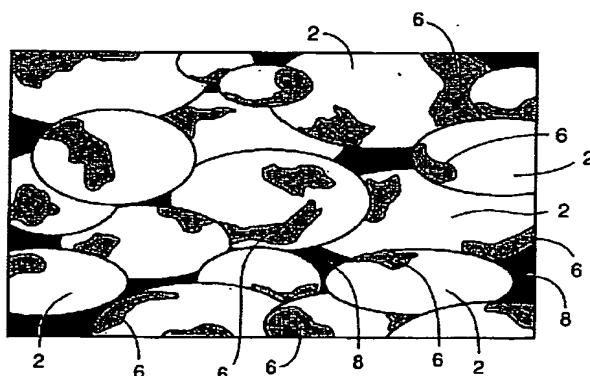
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄光性セラミックス製品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 蓄光顔料の少ない使用量において、光による励起効率が高く且つ残光輝度に優れた、耐候性、耐久性、耐摩耗性の良好な蓄光性セラミックス製品の提供。

【解決手段】 本発明に係る蓄光性セラミックス製品は、透明なガラス粒子2の表面に、該ガラス粒子2よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子2の表面に部分的に存在させてなる蓄光性ガラス材料を行い、それから得られた成形品を焼成することにより、製造される。そして、その焼成体においては、ガラス粒子2の表面に部分的に存在する蓄光顔料(8)が低融点ガラス粉末によって固着され、製品表面及び内部に不均一に分布せしめられていると共に、更に該低融点ガラス粉末によって、前記ガラス粒子2が相互に固着せしめられて、一体的な構造とされている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させてなる蓄光性ガラス材料から得られた成形品の焼成体からなり、該ガラス粒子の表面に部分的に存在する蓄光顔料が前記低融点ガラス粉末によって固着されて、製品表面及び内部に不均一に分布せしめられていると共に、更に該低融点ガラス粉末によって、前記ガラス粒子が相互に固着せしめられて、一体的な構造とされていることを特徴とする蓄光性セラミックス製品。

【請求項2】 前記ガラス粒子が透明な高融点の硅酸塩系ガラスからなる一方、前記低融点ガラス粉末が透明な低融点の硅酸塩系ガラスから構成されていることを特徴とする請求項1記載の蓄光性セラミックス製品。

【請求項3】 透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させた蓄光性ガラス材料を調製した後、該蓄光性ガラス材料を所望の形状に成形し、次いで得られた成形品を前記低融点ガラスの融点以上の温度で焼成することを特徴とする蓄光性セラミックス製品の製造方法。

【請求項4】 透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させた蓄光性ガラス材料を調製した後、該蓄光性ガラス材料を所望の物品の表面に塗布し、次いで得られた塗布物品を前記低融点ガラスの融点以上の温度で焼成することを特徴とする蓄光性セラミックス製品の製造方法。

【請求項5】 前記蓄光顔料粉末の付着部が、前記ガラス粒子の表面を60%以下の割合において被覆している請求項3又は請求項4記載の蓄光性セラミックス製品の製造方法。

【請求項6】 前記ガラス粒子が、0.3mm～5mmの平均粒子径を有している請求項3乃至請求項5の何れかに記載の蓄光性セラミックス製品の製造方法。

【請求項7】 前記ガラス粒子の100重量部に対して、それぞれ、前記蓄光顔料粉末が1～150重量部の割合において、また前記低融点ガラス粉末が1～300重量部の割合において、用いられる請求項3乃至請求項6の何れかに記載の蓄光性セラミックス製品の製造方法。

【請求項8】 前記無機バインダが水溶性硅酸塩であり、且つ該水溶性硅酸塩が水溶液の形態において用いら

れる請求項3乃至請求項7の何れかに記載の蓄光性セラミックス製品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、蓄光性セラミックス製品及びその製造方法に係り、特に、蓄光特性に優れた蓄光性セラミックス製品と、それを有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】 従来から、昼間の光や人工的な光の照射により励起され、そのような光の照射が停止された後、夜間や暗がり等で発光する蓄光顔料の特性を利用して、歩道等の夜間における視線誘導やトンネル等における視線誘導、更には病院・公共施設等の避難誘導等を行なうことが検討されており、既に、そのような蓄光顔料を用いた蓄光塗料や蓄光プラスチック等が製品として市販されるに至っている。しかしながら、そのような蓄光塗料や蓄光プラスチックは、有機物系のバインダを用いたり、有機樹脂中に蓄光顔料を分散せしめたものであるところから、耐候性、耐久性、耐摩耗性等に問題があり、屋外や過酷な環境条件下では、使用に耐えられないものであった。

【0003】 また、その改善策として、蓄光顔料とフリット等とを組み合わせた無機系の蓄光材料も提案されていますが、そこでは、蓄光顔料とフリット等との混合物を加熱、溶融せしめて、均一組成の材料とするものであるために、その加熱、溶融物を再度粉碎して骨材として利用するか、或いは釉薬としてセラミックス表面に溶着させるような利用法しかなく、その用途に大きな制約があったのであり、そのために、そのような蓄光材料から、適当な成形操作によって、所望の形状の蓄光性製品を得ることは、全く望むべくもなかったのである。

【0004】 しかも、そのような蓄光顔料とフリット等との混合物を加熱、溶融して得られる蓄光材料にあっては、その表面部位に存在する蓄光顔料は、照射光によって励起されるが、材料内部の蓄光顔料には照射光が届かず、その励起が充分に行なわれ得ないところから、高い発光性や残光性を確保するには、蓄光顔料の使用量を増大せしめて、材料表面に蓄光顔料が多く分布するようとする必要があるのであるが、そのような蓄光顔料の使用量の増大は、また、それが高価であるが故に、得られる蓄光材料のコストアップの大きな要因となるものであった。

## 【0005】

【解決課題】 ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、蓄光顔料の少ない使用量において、光による励起効率の高い且つ残光輝度に優れた、耐候性、耐久性、耐摩耗性の良好な蓄光性セラミックス製品を提供することにあり、また、他の課題とするところは、かかる優れ

た特性を有する蓄光性セラミックス製品を、所望の形状に成形することの出来る、経済性に優れた製造手法を提供することにある。

#### 【0006】

【解決手段】そして、本発明は、そのような課題の解決のために、透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させてなる蓄光性ガラス材料から得られた成形品の焼成体からなり、該ガラス粒子の表面に部分的に存在する蓄光顔料が前記低融点ガラス粉末によって固着されて、製品表面及び内部に不均一に分布せしめられていると共に、更に該低融点ガラス粉末によって、前記ガラス粒子が相互に固着せしめられて、一体的な構造とされていることを特徴とする蓄光性セラミックス製品を、その要旨とするものである。

【0007】このように、本発明に従う蓄光性セラミックス製品にあっては、基本的にガラスを材質とする焼成体であって、その表面や内部に所定の蓄光顔料が不均一に分布せしめられてなる構造を有するものであるところから、耐久性、耐候性、耐摩耗性に優れていることは勿論、ガラスの光透過性がそれ程損なわれることがないことによって、内部の蓄光顔料まで、光により充分に励起されることとなるのであり、その結果、蓄光顔料の蓄光性能は、効果的に発揮され得、単に、蓄光顔料が全体的に均一に分散した場合や、製品の表面全面に付着した場合に比較して、優れた発光輝度及び残光輝度を発揮することとなるのである。

【0008】なお、かかる本発明に従う蓄光性セラミックス製品の好ましい態様の一つによれば、前記ガラス粒子が透明な高融点の硅酸塩系ガラスからなる一方、前記低融点ガラス粉末が透明な低融点の硅酸塩系ガラスから構成されており、これによって、一体的な焼成体の形成が容易ならしめられ得るのである。

【0009】また、本発明にあっては、上述の如き蓄光性セラミックス製品を所望の形状において有利に得るために、透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させた蓄光性ガラス材料を調製した後、該蓄光性ガラス材料を所望の形状に成形し、次いで得られた成形品を前記低融点ガラスの融点以上の温度で焼成することを特徴とする蓄光性セラミックス製品の製造方法をも、その要旨とするものである。

【0010】このような本発明に従う蓄光性セラミックス製品の製造方法によれば、溶融温度の高いガラス粒子の表面に対して、無機バインダを用いて、蓄光顔料粉末を、溶融温度の低いガラス粉末と共に、不均一に付着し

てなる蓄光性ガラス材料を調製し、それを成形することにより、容易に目的とする形状の成形品が得られるのであり、また、そのような溶融温度の高いガラス粒子に対して、溶融温度の低いガラス粉末を組み合わせて、かかる溶融温度の低いガラス粉末にて、蓄光顔料のガラス粒子表面への固着を行なうと共に、ガラス粒子の相互の固着を行なわしめることにより、焼成後においても、焼成前の形状が良好に保持され得、そのために、様々な形態の蓄光性セラミックス製品を得ることが出来るのである。

【0011】さらに、本発明にあっては、透明なガラス粒子の表面に、該ガラス粒子よりも融点が低く且つ粒子径の小さな低融点ガラス粉末と所定の蓄光顔料粉末とを、無機バインダを用いて不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を該ガラス粒子の表面に部分的に存在させた蓄光性ガラス材料を調製した後、該蓄光性ガラス材料を所望の物品の表面に塗布し、次いで得られた塗布物品を前記低融点ガラスの融点以上の温度で焼成することを特徴とする蓄光性セラミックス製品の製造方法をも、その要旨とするものであり、これによって、所望の物品の表面に、蓄光性ガラス材料からなる蓄光性表層部を、所定厚さにおいて効果的に形成せしめ得るのであり、また、その際、ガラス成分の粒子径や融点を調整することにより、蓄光性ガラス材料を蓄光性セラミックス釉薬としても利用することが出来ることとなる。

【0012】ところで、かくの如き蓄光性セラミックス製品のそれぞれの製造方法においては、一般に前記蓄光顔料粉末の付着部位によって、前記ガラス粒子の表面が60%以下の割合において被覆されているように、調整されることとなる。このような被覆割合とすることによって、光による励起効率の高い蓄光性セラミックス製品を、蓄光顔料の少ない使用量において、有利に製造することが出来るのである。

【0013】また、そのような本発明に従う製造方法の好ましい態様の一つによれば、前記蓄光性ガラス材料を与える透明なガラス粒子として、0.3mm～5mmの平均粒子径を有しているものが好適に用いられ、更に、前記ガラス粒子の100重量部に対して、それぞれ、前記蓄光顔料粉末が1～150重量部の割合において、また前記低融点ガラス粉末が1～300重量部の割合において、用いられることとなる。

【0014】さらに、本発明に従う蓄光性セラミックス製品の製造方法において、ガラス粒子に対する2種の粉末の部分的な付着を効果的に行なわしめる上において、また一体的な構造の焼成体を有利に得る上において、前記無機バインダとしては、水溶性硅酸塩を用いることが望ましく、また、そのような水溶性硅酸塩は、水溶液の形態において用いられることが、望ましいのである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】かくの如き本発明において、目的

とする蓄光性セラミックス製品を与える蓄光性ガラス材料を製造するための基本的な原料成分であるガラス粒子は、比較的大きな粒子径を有する透明な粒子であって、一般に、0.3mm～5mmの平均粒子径のものが好適に用いられることとなる。けだし、その平均粒子径が0.3mmよりも小さくなると、後述する2種の粉末を不均一に付着せしめることが困難となるからであり、一方、余りにも大きな平均粒子径のものにあっては、成形操作や焼成操作が困難となるからである。しかも、そのようなガラス粒子は、一般に700～1200°C程度の高い溶融温度を有するものが用いられ、有利には、透明度の高い、硅酸塩系ガラスの粒子が好適に用いられることとなるが、また、ガラス廃材を粉碎した材料も有利に採用され得、それによって、廃棄物の処理と同時に、製品コストの低下を有利に図り得ることとなる。

【0016】また、本発明において、蓄光性を付与する蓄光顔料は、光の照射によって励起され、そのような光が照射されているときに蛍光を発するだけでなく、光の照射を停止した後にも、残光（リン光）を発するものであり、従来から公知の各種のもの、例えばアルミニウムストロンチウム系、アルミニウムカルシウム系、アルミニウムバリウム系等の蓄光性無機質蛍光体等が用いられることとなる。具体的には、そのような蓄光顔料は、よく知られている如く、SrCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>等の原料に、賦活剤として、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を加え、更に附加賦活剤として、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を配合せしめて、焼成することにより、製造されるものであって、一般に、平均粒子径が0.01～0.04mm程度の微細粒状形態（微粉末）において用いられることとなる。なお、かかる蓄光顔料としては、通常、1400°C程度以上の溶融温度を有するものが、市販品の中から適宜に選択されて、有利に用いられ得るものであって、具体的には、ケミテック株式会社製のピカリコCP-05、10、20、30等の製品が、好適に用いられることとなる。

【0017】さらに、本発明において、かかる蓄光顔料の粉末と共に、透明なガラス粒子の表面に付着せしめられる低融点ガラス粉末は、その融点以上の温度で焼成されることによって、かかる蓄光顔料のガラス粒子表面に対する固着を行なうと共に、ガラス粒子を相互に固着せしめて、一体的な構造の蓄光性セラミックス製品を実現するものであって、そのためには、かかるガラス粒子よりも融点が低く、且つ粒子径の小さなものを用いており、具体的には、粒子径については、蓄光顔料と同程度の粒子径のものが好適に用いられ、例えば0.01～0.04mm程度の平均粒子径の微粉末が用いられる一方、溶融温度については、500～900°C程度の溶融点を有する透明なガラス粉末、一般に透明度の高い硅酸塩系ガラスからなる微粉末が、有利に用いられることとなる。

【0018】そして、上記の2種の粉末、即ち蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末とは、付着対象のガラス粒子に

対する不均一な付着状態が実現され得るように、それらの使用割合が適宜に選定されることとなるが、一般に、ガラス粒子の100重量部に対して、それぞれ、蓄光顔料粉末は1～150重量部の割合において、また低融点ガラス粉末は1～300重量部の割合において、用いられることとなる。蓄光顔料粉末の使用量が少なくなり過ぎると、蓄光特性が充分に発揮され得ず、また多過ぎる場合にあっては、その使用量に見合う効果が期待出来ないのみならず、高価な蓄光顔料の使用量の増加に伴ってコストアップを招来するようになるからである。また、低融点ガラス粉末の使用量が少なくなり過ぎると、蓄光顔料粉末の固着やガラス粒子の相互の固着を有効に行ない難くなるのであり、一方、その使用量が多過ぎる場合にあっては、ガラス粒子表面に対する不均一付着、更には焼成後の製品における蓄光顔料の不均一分布を実現し難くなるという問題を惹起するからである。

【0019】さらに、本発明にあっては、上述の如き蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末とを透明なガラス粒子の表面に不均一に付着せしめて、それら粉末の付着部を、ガラス粒子の表面に部分的に存在させるために、硅酸塩、磷酸塩、硼酸塩等の適当な無機バインダが用いられることとなるが、特に有利には、水溶性硅酸塩、具体的には硅酸ソーダや硅酸カリ等の硅酸アルカリが、好適に用いられ、また、そのような水溶性硅酸塩は、10～70%程度の濃度の水溶液の形態において用いられることとなるのである。なお、かかる無機バインダの使用量

（固形分換算）は、一般に、透明なガラス粒子の100重量部に対して、0.1～30重量部程度であり、その使用量が少なくなり過ぎると、ガラス粒子表面に対する粉末の付着を有効に行ない難くなるのであり、また、その使用量が多くなり過ぎた場合にあっては、ガラス粒子の全面に亘って粉末が付着せしめられるようになって、不均一な付着形態の実現が困難となる問題を内在する。

【0020】ところで、本発明に従って蓄光性セラミックス製品を製造するに際しては、先ず、上述の如き無機バインダを用いて、蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末の付着部がガラス粒子の表面に部分的に存在せしめられる蓄光性ガラス材料が調製されることとなるが、そのような蓄光性ガラス材料を構成する粒状物の一つが、図1に示されている。すなわち、そこでは、透明なガラス粒子2の表面に、蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末を含む粉末付着部4が、部分的に存在せしめられているのであり、従って、そのような粒状物に光が照射された場合において、その粉末付着部4に対する照射光によって、粉末付着部4に存在する蓄光顔料は励起される一方、そのような粉末付着部4の存在しないガラス粒子2の表面部位においては、ガラス粒子2の光透過性によって、その内部を照射光が透過するようになっているのである。

【0021】なお、このような表面に粉末付着部4が部分的に形成されてなるガラス粒子2において、その表面

の光透過特性は、粉末付着部4、特に蓄光顔料粉末の付着部位による表面被覆割合に依存することとなり、本発明にあっては、そのような蓄光顔料粉末付着部位によるガラス粒子2表面の被覆割合は、本発明の目的を達成し得るように適宜に決定されるようになるが、一般に、ガラス粒子2の表面を60%以下の割合において付着蓄光顔料粉末が被覆しているように構成することが推奨される。また、そのような粉末付着部位の被覆割合の下限としては、蓄光顔料等の使用割合にも影響されるところであるが、一般に、ガラス粒子2表面の5%以上とされ、好ましくは20~50%程度の被覆割合となるように、粉末付着部4がガラス粒子2表面に形成されることとなる。

【0022】また、かくの如く、蓄光顔料粉末を、低融点ガラス粉末と共に、ガラス粒子2の表面に不均一に付着せしめて、粉末付着部4をガラス粒子2表面に部分的に形成するには、それら2種の粉末とガラス粒子2とを、無機バインダの存在下において適宜に混合すれば足りるが、本発明にあっては、それら2種の粉末とガラス粒子2とを、常温下で均一に混合しつつ、漸次無機バインダを水溶液乃至はスラリーの形態において添加、配合せしめる手法が好適に用いられることとなる。

【0023】そして、このようにして得られるガラス粒子2の表面に、粉末付着部4が部分的に形成せしめられた蓄光性ガラス材料は、通常の成形操作に従って、例えば、プレス成形等の型を用いた成形手法によって、所望の形状の成形品に成形されるのであるが、その際、ガラス粒子2の表面に存在する無機バインダが、成形時のバインダとしての役割をも果たすこととなり、蓄光顔料粉末や低融点ガラス粉末のみを混合して、成形を行なう場合とは異なり、様々な形態に成形することが出来、更に多孔性の成形体の成形も可能となり、以て透水性等の多機能も付加した蓄光性セラミックス製品の製造也可能となるのである。

【0024】次いで、かくして得られた成形品は、必要に応じて常温乾燥や加熱乾燥を行なった後、低融点ガラスの融点以上の温度で焼成することにより、ガラス粒子2の表面に付着せしめた低融点ガラス粉末を溶融せしめ、以て焼成後も、焼成前の形状を保持させることにより、様々な形態の蓄光性セラミックス製品が実現され得ることとなるのである。

【0025】尤も、本発明においては、上述の如く、ガラス粒子2表面に粉末付着部4が部分的に形成されてなる蓄光性ガラス材料を用いて、それから、所望の成形体を成形する他に、そのような蓄光性ガラス材料を適當なバインダや溶媒にてスラリーとして、所望の物品の表面に塗布し、次いで、その得られた塗布物品を、上述の如く焼成することにより、かかる物品の表面に蓄光性のガラス層を形成せしめてなる蓄光性セラミックス製品も、有利に製造され得るのである。

【0026】なお、上述の如き焼成操作において、焼成のための加熱温度としては、低融点ガラス粉末を溶融せしめる必要があるところから、その融点以上の温度が採用されることとなるが、一般に、500°C以上の温度において、焼成が行なわれ、また焼成温度の上限としては、蓄光顔料の蓄光特性等に悪影響をもたらさない程度に、適宜に決定されることとなるが、一般に、1100°C程度の温度が上限とされることとなる。特に、この焼成温度が、ガラス粒子2の溶融点よりも高くなると、蓄光性ガラス材料は釉薬のように流動性を持つようになるが、その場合にあっても、かかる蓄光性ガラス材料における蓄光顔料の部分的な存在は、同様に保持されるのである。

【0027】そして、このように焼成して得られる蓄光性セラミックス製品にあっては、その焼成（焼結）構造を拡大して、モデル的に示す図2からも明らかな如く、ガラス粒子2の表面に部分的に存在せしめた粉末付着部4に対応して、蓄光顔料偏在部6が、部分的に存在せしめられているのであり、しかもその蓄光顔料偏在部6においては、蓄光顔料粉末が低融点ガラス粉末の溶融物によってガラス粒子2の表面に固着せしめられて、製品表面及び内部に不均一に分布せしめられている一方、ガラス粒子2同士は、そのような低融点ガラス粒子の溶融物によって、相互に固着せしめられて、一体的な構造とされているのである。なお、図2に示される構造にあっては、また、ガラス粒子2間には、空間8が存在し、多孔構造となっている。

【0028】従って、かくの如き本発明に従う蓄光性セラミックス製品にあっては、蓄光顔料が製品表面や内部に不均一に点在（偏在）していることにより、製品を構成するガラス成分の光透過性が余り損なわれることなく、照射された光が製品内部まで効果的に導き入れられ、以て内部の蓄光顔料まで充分に照射光にて励起されることとなるのであり、その結果、蓄光顔料の蓄光性能は充分に発揮され、蓄光顔料を均一に分散せしめたものに比較して、優れた発光輝度及び残光輝度を発揮し得るのである。

【0029】そして、このようにして得られた蓄光性セラミックス製品は、その優れた蓄光特性を利用して、それに与えられた形状において、各種の用途に有利に使用され得るものであって、例えば、夜間や暗がりで発光することにより、歩道等の夜間における視線誘導、トンネル等における視線誘導、病院・公共施設等の避難誘導等のためのタイル等として、有利に用いられ得るところである。

【0030】

【実施例】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の代表的な実施例を示すこととするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところ

である。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0031】先ず、それぞれ原料となる、透明なガラス粒子として、硅酸塩ガラスである廃ガラスの粉碎物（平均粒子径：0.8 mm、融点：900°C）を準備し、また蓄光顔料としては、市販品：ケミテック株式会社製ピカリコCP-05（平均粒子径：0.03 mm）を準備し、更に、低融点ガラス粉末として、平均粒子径：0.02 mm、融点：700°Cの硅酸塩ガラス粉末を準備すると共に、無機バインダとしては、硅酸ナトリウムを行い、その50%濃度の水溶液、所謂水ガラスを準備し

た。

【0032】そして、かかる4種の原料を下記表1に示される配合処方において用い、そのうちのガラス粒子、蓄光顔料粉末及び低融点ガラス粉末を配合して、ミキサーにて混練、攪拌しつつ、無機バインダとしての水ガラスを供給することにより、図1に示される如き、蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末がガラス粒子表面に部分的に付着してなる蓄光性ガラス材料を調製した。また、比較のために、蓄光顔料粉末と低融点ガラス粉末とを、下記表1に示される配合処方において混練せしめてなる組成物も、調製した。

【0033】

【表1】

配合処方（重量部）					
		蓄光顔料	ガラス粒子	低融点ガラス粉末	無機バインダ
本発明例	1	5	91	1	3
	2	10	85	2	3
	3	20	74	3	3
	4	40	40	15	5
比較例	1	5	—	95	—
	2	40	—	60	—

【0034】次いで、かかる各種の蓄光性ガラス材料（本発明例）を用いて、通常のプレス成形操作にて、それぞれ100mm×100mm×10mm（厚さ）サイズのタイル板の型抜きを行ない、常温乾燥した後、焼成炉に投入し、加熱温度：850°Cで1時間焼成した後、自然冷却することにより、図2に示される如く、蓄光顔料が不均一に分布せしめられてなる各種の蓄光性セラミックス製品（タイル板）を得た。また、比較例の組成物からは、そのままでは成形出来ず、目的とする板状体を得ることが出来ないところから、ムライト磁器型に該組成物を充填せしめて、同様に焼成を行なって、比較のための板状の蓄光性セラミックス製品試料を作製した。

【0035】そして、かくして得られた各種の蓄光性セ

ラミックス製品（試料）について、それぞれ、次のようにして、残光輝度の測定を行なった。即ち、光源としてハロゲンランプ（1000ルクス）を用い、照射時間：4分にて、それぞれの蓄光性セラミックス製品に光照射を行ない、そして、その照射を停止した直後、2分後、及び30分後における試料輝度を、色彩色差計：ミノルタCS-100（ミノルタ株式会社製）を用いて、試料から45°上方、1m離れた位置より測定することによって、残光輝度の測定を行なった。それぞれの蓄光性セラミックス製品の残光輝度の測定結果を、下記表2に示す。

【0036】

【表2】

	残光輝度 (mcd/m <sup>2</sup> )		
	直後	2分後	30分後
本発明例1	1987	266	9
本発明例2	2883	391	12
本発明例3	3215	448	13
本発明例4	4090	625	22
比較例1	1520	169	1
比較例2	3254	312	3

【0037】かかる表2の結果から明らかなように、本発明に従って得られた本発明例1～4に係る各蓄光性セラミックス製品にあっては、比較例のものに比べて、著しく高い残光輝度を示しており、これにより、少ない蓄光顔料の使用にて、発光性や残光性に優れた蓄光性セラミックス製品となっていることを認めた。

#### 【0038】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、蓄光顔料の少ない使用量において、光による励起効率の高い、且つ残光輝度に優れた、耐候性、耐久性、耐摩耗性の良好な蓄光性セラミックス製品が提供され得たのであり、また、そのような蓄光性セラミックス製品が、所望の形状において、経済的に有利に製造され

得ることとなったのである。

#### 【図面の簡単な説明】

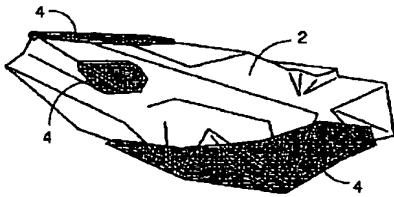
【図1】蓄光顔料粉末や低融点ガラス粉末が部分的に付着せしめられたガラス粒子の顕微鏡観察の結果を示す説明図である。

【図2】本発明に従って得られた蓄光性セラミックス製品（焼成体）の構造を拡大してモデル的に示す説明図である。

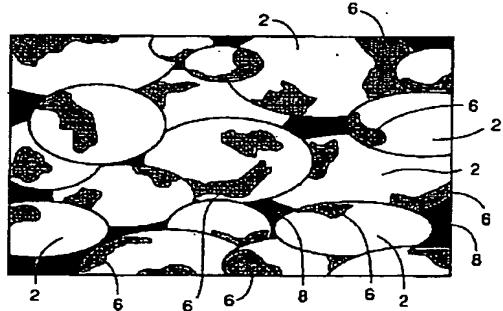
#### 【符号の説明】

- 2 ガラス粒子
- 4 粉末付着部
- 6 蓄光顔料偏在部
- 8 空間

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 水野 健一

岐阜県多治見市市之倉町8丁目226番地  
新東陶器株式会社内

(72) 発明者 勝野 道雄

愛知県名古屋市中村区宿跡町1丁目58番地  
株式会社タイルメント内

(72)発明者 佐藤 正行 Fターム(参考) 4G030 AA37 BA14 BA15 BA19 BA32  
岐阜県大垣市浅西1丁目4番地 株式会社 CA03 CA04 GA06 GA07 GA13  
タイルメント技術開発センター内 PA03  
(72)発明者 水野 賢太 4H001 CA01 XA05 XA06 XA08 XA13  
岐阜県大垣市浅西1丁目4番地 株式会社 XA38 YA63 YA66  
タイルメント技術開発センター内